

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121025

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/04

H01M 2/14

H01M 4/78

H01M 10/40

(21)Application number : 09-279005

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO
LTD

(22)Date of filing : 13.10.1997

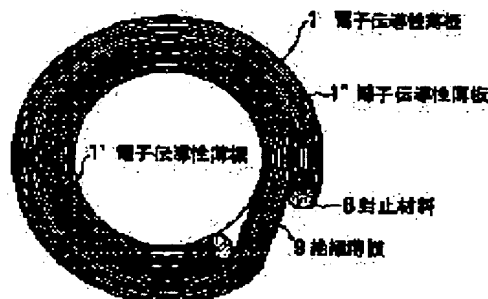
(72)Inventor : TAMURA KOKI
TAMAI KENJI
TAKAHASHI KAZUKO

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve energy density and output density of a secondary battery and to appropriately use it under high voltage by winding at least one of the outside surfaces of a laminated body of an electrode element into a cylinder with a thin insulating plate and by sealing the winding start part and the last end part of the laminated body by an electric insulating airtight and liquid tight material.

SOLUTION: At least, one of the outside surfaces of a laminated body of an electrode element is covered with a thin insulating plate 9 having electric insulating performance and flexibility so as to be wound around into a cylinder. The winding of the thin insulating plate 9 prevents the electric short circuit and the winding start part and the last terminal of the laminated body are tightly sealed by an electric insulating airtight and liquid tight sealing material 8. A thin electronic conductive plate 1' is located in the core side of the winding center and works as a positive electrode terminal and the thin electronic conductive film 1'' is located in the end side of the electrode material so as to work as a positive electrode terminal.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-121025

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/04

H 0 1 M 10/04

W

2/14

2/14

4/78

4/78

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-279005

(22) 出願日

平成9年(1997)10月13日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 田村 弘毅

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 玉井 健司

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 高橋 和子

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

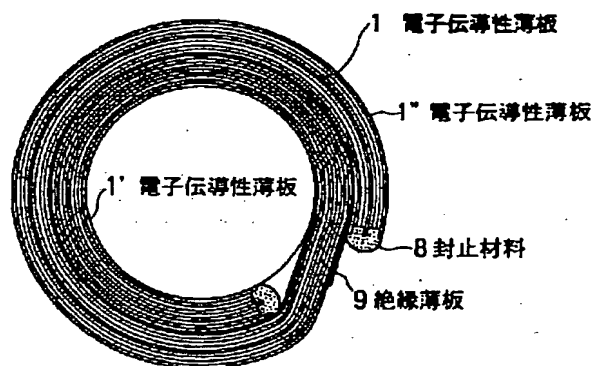
新神戸電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度、高出力密度、高電圧での使用に適する新規な二次電池を提供する。

【解決手段】 2個以上の単電池の積層体からなる二次電池であって、この単電池は、正極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板と、負極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板とを、イオン伝導性電解質薄層を介して対向させたものであり、前記積層体は、単電池間に前記電子伝導性薄板が存在するように積層されて単電池が直列接続されており、この積層体の少なくとも一方の面に電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板を配して筒状に捲回されたものであり、この筒状に捲回された積層体の最外側と最内側は異極の電流出入用端子として働く。



【特許請求の範囲】

【請求項1】可撓性を有し、気密、液密である電子伝導性薄板の一方の面に正極構成材料を、他方の面に負極構成材料を保持させることにより形成された電極エレメントが、イオン伝導性電解質薄層をはさんで少なくとも3個以上積層されており、その積層体は、その外側の面の少なくとも一方が電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板で覆われて筒状に捲回されており、積層体の捲回開始端部と最終端部が電気絶縁性気密、液密材料で密封されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】前記積層体の最外側に位置する電極エレメントの少なくとも一方の電極エレメントの外側に位置する面には正極または負極構成材料が形成されていないことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】前記積層体の電極エレメント間の少なくとも長寸法方向の縁部に、電気絶縁材料で作られたスペーサが配置されていることを特徴とする請求項1または2記載の二次電池。

【請求項4】前記スペーサが、前記電極エレメントの最外縁よりも内側に配置されていることを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項5】前記電極エレメント間に介在するイオン伝導性電解質薄層が、電気的絶縁性材料で作られた電解液保持性の高い多孔性薄板と電解液とで構成され、この多孔性薄板が、電極エレメントの少なくとも長寸法方向の縁部に設置された一対の前記スペーサ間の長さより短く、かつ前記電極エレメント上の正極および負極構成材料を覆う大きさであることを特徴とする請求項3または4記載の二次電池。

【請求項6】前記筒状に捲回された積層体の最外側を電流出入用端子としたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の二次電池。

【請求項7】2個以上の単電池の積層体からなる二次電池であって、この単電池は、正極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板と、負極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板とを、イオン伝導性電解質薄層を介して対向させたものであり、前記積層体は、単電池間に前記電子伝導性薄板が存在するように積層されて単電池が直列接続されており、この積層体の少なくとも一方の面に電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板を配して筒状に捲回されたものであり、この筒状に捲回された積層体の最外側と最内側には異極の電流出入用端子が設けられていることを特徴とする二次電池。

【請求項8】前記筒状に捲回された積層体の最内側に冷却用の空隙を設けたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の二次電池。

【請求項9】前記冷却用の空隙に電子伝導性材料で作られた筒を配置し、この筒を電流出入用端子としたことを特徴とする請求項8記載の二次電池。

【請求項10】前記筒状に捲回された積層体が中空筒状

体に収納されていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項記載の二次電池。

【請求項11】前記筒状に捲回された積層体の最外側を、電子伝導性材料で作られた中空筒状体の内壁に密着させて、この中空筒状体を電流出入用端子としたことを特徴とする請求項10記載の二次電池。

【請求項12】充電時に前記正極構成材料の主成分が二酸化鉛、前記負極構成材料の主成分が鉛、前記イオン伝導性電解質薄層の電解液の主成分が硫酸であり、前記電子伝導性薄板の主成分が、鉛、鉛合金、コバルトクロム合金、銅-アルミニウム合金、銅-ニッケル合金、銅-シリコン合金、ジルコニウム、チタン、タンタル、およびそれらの合金、炭素、およびこれらの2種以上を組合せた複合体のいずれかで構成されていることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の二次電池。

【請求項13】充電時に前記正極構成材料がリチウムイオンを放出可能な物質、前記負極構成材料がリチウムイオンを吸収可能な物質であり、前記イオン伝導性電解質薄層の電解液が有機溶媒と無機電解質とからなり、前記正極構成材料が保持される電子伝導性薄板がアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板、前記負極構成材料が保持される電子伝導性薄板が銅または銅合金の薄板であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の二次電池。

【請求項14】前記電子伝導性薄板は、銅または銅合金の薄板とアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板とを一体化したものであり、銅または銅合金の薄板側の面に負極構成材料、アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板側の面に正極構成材料を保持させたことを特徴とする請求項13記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、特に新規な構造を有する二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の需要が急増し、それに伴って二次電池の性能に対する要求もますます大になりつつある。従来は、自動車の始動・照明用電池や列車用電池、非常用予備電源としての大形据置電池などが主であったが、その後、シェーバー、ポータブルラジオ、ポータブルテープレコーダーなどの携帯用家電品にも使われるようになり、1990年代に入ってから、パソコン、VTRなどの電源としての用途も加わって、二次電池の需要は確実に増加している。さらに、最近では、これらに加えて電気自動車用電源および電力貯蔵用電源としての用途が期待されるようになってきた。

【0003】従来、需要の大部分は、鉛電池とニッケル-カドミウム電池によってカバーされてきたが、このような用途の広がりを受けて、1990年代に入ってから、ニッケル-水素電池とリチウムイオン電池が開発さ

れ、新たに市場に登場してきた。これらの電池は、それぞれに特徴があり、用途に応じて使い分けられているが、いずれにおいても一層の性能の向上、特にエネルギー密度 (Wh/kg, Wh/l)、および出力密度 (W/kg, W/l) の向上と、高電圧用途への対応が望まれている。このためには、正・負極の活物質、電解質などで代表される反応に関与する物質の改善も大切であるが、それ以上に内部抵抗の低減、高電圧化などを目的とした構造に関する改良も重要である。

【0004】従来の二次電池の代表的な二例を図6、図7および図8に示す。図6は自動車用電池として用いられる鉛電池を示し、(a)は単電池が6個直列で内蔵された電池の全体、(b)は単電池の極板群、をそれぞれ表している。単電池の極板群は、複数枚の正極板と複数枚の負極板を、正極板と負極板が交互に位置するように配列し、かつ極板間には、電気的接触を防ぐために、電解液を保持するセパレータを介在させている。また、すべての正極板および負極板には端子を取付け、正極板端子だけおよび負極板端子だけをそれぞれ取りまとめて溶接などで一体化し、電気的に接続してある。鉛電池の通常放電電圧は約2.0Vであるから、実用上要求される電圧12Vにするために、電槽内を6室に区切り、各室を単電池としてこの単電池間を電気的に接続してある。

【0005】図7はポータブル電源として用いられるリチウムイオン電池の構造を示す。帯状の薄板の両面に正極構成材料を保持させた正極板と、薄板の両面に負極材料を保持させた負極板とを、両極の接触を防ぐと共に電解液を保持するセパレータを介在させて捲回したものであり、正極構成材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 など、負極構成材料は、主として炭素、黒鉛などである。この電池の通常放電電圧は約3.5Vである。一般に、捲回したのちの負極の最外側を電池缶と接触させて負極端子とし、正極の最内側を電池の蓋に電気的に接続させて正極端子としている。ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池も類似の構造を採る。

【0006】最近の電池に対する要求は、ますます多様化しているが、特に強く要望されているのが、(1)一層のエネルギー密度 (Wh/kg, Wh/l) の向上、(2)一層の出力密度 (W/kg, W/l) の向上、および(3)高電圧用途への対応である。図6および図7から明らかなように、従来の電池においては、正極および負極内で反応に関与する電子は、端部の一カ所に集められて出し入れされるために、電池内での内部抵抗による電力損失が大きく、エネルギー密度 (Wh/kg, Wh/l) の向上が阻害されているうえに、大電流放電での出力密度 (W/kg, W/l) の低下の主要原因になっている。

【0007】また、近年12V、24V、48Vなどの高い電圧での用途が増加し、120V、188V、240Vというような更に高い電圧での使用が検討されている。図6では電槽内を区分して複数個の単電池をひとま

とめに行っているが、このような場合でも多数の端子間を溶接やボルトとナットで一体化しなければならず、組立に手数と時間がかかるし、抵抗損失も大きい。

【0008】図7のような電池の場合は、円筒形の電池の外部両端子に電流用の接続線を取りつけ、これら複数の電池の外部端子間を導線で接続することによって高い電圧の電池群を作らねばならない。たとえば、図8は円筒形リチウムイオン電池6個を組電池にしたもので、両サイドは電池間を電気的に接続している部分である。このため、抵抗損失が大きく出力密度が低下するうえに、全体としてのエネルギー密度も低下する。いずれにしても、従来の電池では高い電圧を得るために手数がかかり、かつ端子間の接続線などの抵抗損失により、エネルギー密度と出力密度に制限を受け、また、電力損失により発生する熱の除去の工夫もしなければならない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、近年、二次電池に対する性能向上の要求が増大しつつあり、特に高エネルギー密度電池、高出力密度電池、高電圧での使用に適する電池を望む声がますます強くなってきている。本発明は、これらの要求に応える新規な構造の二次電池の提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、上記課題を解決するためになされたもので、第1の発明は、可撓性を有し、気密、液密である電子伝導性薄板の一方の面に正極構成材料を、他方の面に負極構成材料を保持させることにより形成された電極エレメントが、イオン伝導性電解質薄層をはさんで少なくとも3個以上積層されており、その積層体は、その外側の面の少なくとも一方が電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板で覆われて筒状に捲回されており、積層体の捲回開始端部と最終端部が電気絶縁性気密、液密材料で密封されていることを特徴とする。第2の発明は、第1の発明において、前記積層体の最外側に位置する電極エレメントの少なくとも一方の電極エレメントの外側に位置する面には正極または負極構成材料が形成されていないことを特徴とする。第3の発明は、第1または第2の発明において、前記積層体の電極エレメント間の少なくとも長寸法方向の縁部に、電気絶縁材料で作られたスペーサが配置されていることを特徴とする。

【0011】第4の発明は、第3の発明において、前記スペーサが、前記電極エレメントの最外縁よりも内側に配置されていることを特徴とする。第5の発明は、第3または第4の発明において、前記電極エレメント間に介在するイオン伝導性電解質薄層が、電気的絶縁性材料で作られた電解液保持性の高い多孔性薄板と電解液とで構成され、この多孔性薄板が、電極エレメントの少なくとも長寸法方向の縁部に設置された一対の前記スペーサ間の長さより短く、かつ前記電極エレメント上の正極およ

び負極構成材料を覆う大きさであることを特徴とする。第6の発明は、第1～5の発明のいずれか1つの発明において、前記筒状に捲回された積層体の最外側を電流出入用端子としたことを特徴とする。第7の発明は、2個以上の単電池の積層体からなる二次電池であって、この単電池は、正極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板と、負極構成材料を保持させた可撓性を有する電子伝導性薄板とを、イオン伝導性電解質薄層を介して対向させたものであり、前記積層体は、単電池間に前記電子伝導性薄板が存在するように積層されて単電池が直列接続されており、この積層体の少なくとも一方の面に電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板を配して筒状に捲回されたものであり、この筒状に捲回された積層体の最外側と最内側には異極の電流出入用端子が設けられていることを特徴とする。第8の発明は、第1～7の発明のいずれか1つの発明において、前記筒状に捲回された積層体の最内側に冷却用の空隙を設けたことを特徴とする。

【0012】第9の発明は、第8の発明において、前記冷却用の空隙に電子伝導性材料で作られた筒を配置し、この筒を電流出入用端子としたことを特徴とする。第10の発明は、第1～9の発明のいずれか1つの発明において、前記筒状に捲回された積層体が中空筒状体に収納されていることを特徴とする。第11の発明は、第10の発明において、前記筒状に捲回された積層体の最外側を、電子伝導性材料で作られた中空筒状体の内壁に密着させて、この中空筒状体を電流出入用端子としたことを特徴とする。

【0013】第12の発明は、第1～11の発明のいずれか1つの発明において、充電時に前記正極構成材料の主成分が二酸化鉛、前記負極構成材料の主成分が鉛、前記イオン伝導性電解質薄層の電解液の主成分が硫酸であり、前記電子伝導性薄板の主成分が鉛、鉛合金、コバルトクロム合金、銅-アルミニウム合金、銅-ニッケル合金、銅-シリコン合金、ジルコニウム、チタン、タンタル、およびそれらの合金、炭素、およびこれらの2種以上を組合わせた複合体のいずれかで構成されていることを特徴とする。第13の発明は、第1～11の発明のいずれか1つの発明において、充電時に前記正極構成材料がリチウムイオンを放出可能な物質、前記負極構成材料がリチウムイオンを吸収可能な物質であり、前記イオン伝導性電解質薄層の電解液が有機溶媒と無機電解質とからなり、前記正極構成材料が保持される電子伝導性薄板がアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板、前記負極構成材料が保持される電子伝導性薄板が銅または銅合金の薄板であることを特徴とする。第14の発明は、第13の発明において、前記電子伝導性薄板は、銅または銅合金の薄板とアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板とを一体化したものであり、銅または銅合金の薄板側の面に負極構成材料、アルミニウムまたはアルミニ

ウム合金の薄板側の面に正極構成材料を保持させたことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る二次電池の実施の形態の一例を図1～5に示す。図1は、電極エレメントの断面を示しており、可撓性を有し、気密、液密である電子伝導性薄板1の一方の面に正極構成材料2を、他方の面に負極構成材料3を保持させることにより形成されている。電子伝導性薄板1は、一般的には帯状で厚さは通常1mm以下であり、材料は電池の種類によって異なるが、電解液に腐食されないか、され難い材料でなければならない。正極構成材料2の主構成要素は正極活性物質、負極構成材料3の主構成要素は負極活性物質であり、これらも電池の種類によって異なる。

【0015】図2は、電極エレメントの積層体の捲回前の状態で、捲回軸方向の断面を示しており、電極エレメントは、イオン伝導性電解質薄層としての多孔性薄板5をはさんで3個積層されており、これにより、電子伝導性薄板1、1'で仕切られた単電池と電子伝導性薄板1、1''で仕切られた単電池の2個の単電池が電子伝導性薄板1の全面によって直接に直列接続された積層体が形成されている。このように、電極エレメントをイオン伝導性電解質薄層をはさんで3個以上積層することにより、複数の単電池の積層体で電気抵抗損失の少ない高電圧電池を容易に形成することができる。図2において、中段の電極エレメントには正極構成材料2と負極構成材料3の両方が形成されているが、最上段の電極エレメントには負極構成材料3が形成されていず、最下段の電極エレメントには正極構成材料2が形成されていない。このようにすると電池重量の削減と電池コストの低減に役立つが、3種類の電極エレメントを作らなければならない。積層枚数が多い場合や量産の場合などには、製造部品数を減らした方が有利であるから図1に示した電極エレメントのみを積層し、最上段や最下段のような最外側の電極エレメントにも正極構成材料2と負極構成材料3の両方を形成させたものを使いながら反応に使わない、という方法も採られる。

【0016】図2に示されるように、積層体の電極エレメント間の縁部にはスペーサ4を介在させている。細長い帯状の電極エレメントの場合、少なくとも長寸法方向に帯状のスペーサ4を配置するが、これは捲回後に電極エレメント縁部において、電子伝導性薄板1-1', 1-1''間での電氣的接触を防ぐためである。スペーサ4は、弾性または可塑性を有する電気絶縁材料で作られ、前記電極エレメントの最外縁よりも内側に配置されて、電子伝導性薄板1や1'とスペーサ4、電子伝導性薄板1や1''とスペーサ4で3方を囲まれた空間が形成されており、これが捲回後に電気絶縁性気密、液密の密封材料で満たすための密封材料用空隙7である。

【0017】前記電極エレメント間に介在するイオン伝

導性電解質薄層が、電気的絶縁性材料で作られた電解液保持性の高い多孔性薄板5と電解液とで構成され、この多孔性薄板5の材料、材質は電池の種類や用途によって異なるが、耐電解液性でなければならない。多孔性薄板5は、電極エレメントの少なくとも長寸法方向の縁部に設置された一对の前記スペーサ4間の長さより短く、かつ前記電極エレメント上の正極構成材料2および負極構成材料3を覆う大きさになっている。電解液は多孔性薄板5に含浸されているが、その他に一部正極構成材料2や負極構成材料3にも含浸して保持される。また、電子伝導性薄板1や1'とスペーサ4と正極構成材料2や負極構成材料と多孔性薄板5、電子伝導性薄板1や1'とスペーサ4と正極構成材料2や負極構成材料と多孔性薄板5で4方を囲まれた空間、すなわち電解液スペースにも電解液を存在させている。多孔性薄板5を前記電極エレメント上の正極構成材料2および負極構成材料3を覆う大きさにしているのは、正極構成材料2および負極構成材料3が電極エレメントから脱落しないようにするためでもある。また、多孔性薄板5を電極エレメントの少なくとも長寸法方向の縁部に設置された一对の前記スペーサ4間の長さより短くしているのは、多孔性薄板5がスペーサ4と電子伝導性薄板1や1'や1'との間にはさまれて漏液などの不具合の原因になることを防ぐためでもある。

【0018】図2に示すような積層体では、放電時に反応によって単電池の負極で生成した電子は、電子伝導性薄板1を通して速やかに隣接する単電池の正極に移動し、正極での反応に関与する。充電時にはこの逆のことが起こる。いずれにしても、反応に関与する電子は、厚さ1mm以下の電子伝導性薄板1、1'、1''を厚さ方向に移動するのみであり、従来の電池構造に比べて移動距離が著しく短く、しかも正極、負極の全面でこの移動が起こるので、電気抵抗損失は $1/100 \sim 1/1000$ になる。このことは、電池容量の向上、急速充放電特性の向上、充放電効率の向上につながり、電池のエネルギー密度(Wh/kg, Wh/l)および出力密度(W/kg, W/l)を大幅に高める結果となる。

【0019】図3は、図2に示した積層体を筒状に捲回したものの断面を示しており、単電池の積層体の外側の面の少なくとも一方が電気絶縁性、可撓性である絶縁薄板9で覆われて筒状に捲回され、絶縁薄板9によって捲回による電気的短絡が防止されており、積層体の捲回開始端部と最終端部が電気絶縁性気密、液密の封止材料8で密封されている。捲回中心の芯部側には、電子伝導性薄板1'があつて正極端子として働き、積層体の最外側に位置する電極エレメントの端部側には、電子伝導性薄板1''があつて負極端子として働く。

【0020】図4は、図3の筒状の積層体を中空筒状体(ケース)10に挿入して得られる二次電池を示し、図5は、その縦断面を示しており、筒状の積層体の最内側

に位置する空隙には電子伝導性材料で作られた筒状の正極端子11が挿入されてその外面が筒状の積層体の最内側と密着し、筒状の積層体の最外側は中空筒状体(ケース)10の内壁面と密着して、充放電時における低損失での電流の流れを可能にする。筒状の積層体の上端部および下端部は、エポキシ樹脂系接着剤などの密封材料12で密封されている。

【0021】なお、大きな電気エネルギーを得るために二次電池を大形にするときは、副生する熱も大になる。二次電池を定常的に維持するためには、過剰な副生熱を速やかに除去してやる必要があり、このためには、図3に示す筒状の積層体の最内側に設けた空隙または図5に示す二次電池の正極端子11内空間が有効に働く。

【0022】本発明は、全ての二次電池系に適用可能であり、特に鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン電池に有効である。鉛電池の場合、充電時に正極構成材料2の主成分は二酸化鉛、負極構成材料3の主成分は鉛であり、イオン伝導性電解質薄層の電解液の主成分は硫酸である。電子伝導性薄板1、1'、1''の材料としては、主成分が鉛、鉛合金、コバルト-クロム合金、銅-アルミニウム合金、銅-ニッケル合金、銅-シリコン合金、ジルコニウム、チタン、タンタル、およびそれらの合金、炭素、およびこれらの複合体のいずれかで構成されている。ここで複合体とは、メッキ、蒸着、圧着、溶接などにより、上記の金属、合金、炭素を2種以上組み合わせたものをいう。

【0023】リチウムイオン電池の場合、充電時に正極構成材料2はリチウムイオンを放出可能な物質、負極構成材料3はリチウムイオンを吸収可能な物質であり、イオン伝導性電解質薄層の電解液は有機溶媒と無機電解質とからなる。電子伝導性薄板1、1'、1''の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金およびこれらの複合体が用いられる。特に、正極構成材料2が保持される電子伝導性薄板1'はアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板、負極構成材料3が保持される電子伝導性薄板1''は銅または銅合金の薄板とすることにより、比較的優れた特性が得られる。電子伝導性薄板1は、銅または銅合金の薄板とアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板とを一体化したもので、銅または銅合金の薄板側の面に負極構成材料3、アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板側の面に正極構成材料2を保持させているが、銅または銅合金の薄板とアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄板と一体化せずに面接触させるだけでも低損失での電流の流れを可能にする。

【0024】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

本発明の自動車用鉛電池への適用例を以下に示す。図1に示した電極エレメントを7枚、図2に示すように積層して図3のように筒状に捲回し、これを図4、図5に示

す中空筒状体（ケース）1-0に挿填して二次電池（以下、本発明品1という）を得た。最外側に位置する電極エレメントには、図2に示した例と同様、それぞれ片面にのみ正極構成材料2または負極構成材料3が形成されている。この二次電池では、単電池が6個形成され、これらが電氣的に直列に接続されている。

【0025】比較のために、従来から使われている図6に示した構造のシール形自動車用鉛電池（以下、従来品1という）を用意した。この電池の外形寸法は、187mm(l) * 128mm(w) * 190mm(h)、電極板の寸法は正極板が115mm(w) * 105mm(h) * 1.7mm(t)、負極板が115mm(w) * 105mm(h) * 1.3mm(t)であり、この正極板5枚、負極板5枚をもって単電池が構成され、この単電池6個が1つの電槽の中にそれぞれ独立して収納されている。各単電池の端子間は溶接などで電氣的に接続されている。

【0026】従来品1および本発明品1のいずれにおいても、正極構成材料から生成される正極活物質は二酸化鉛(PbO₂)、負極構成材料から生成される負極活物質は(Pb)であり、電解液は硫酸、正・負極間に介在させるセ*

| 項 目 | 本発明品1 | 従来品1 |
|-----------------|-------|------|
| 電 圧 (V) | 1.2 | 1.2 |
| エネルギー密度 (Wh/kg) | 4.9 | 3.9 |
| エネルギー密度 (Wh/l) | 9.5 | 7.1 |
| 出力密度 (W/kg) | 2.08 | 1.80 |
| 出力密度 (W/l) | 4.01 | 3.33 |
| 質 量 (kg) | 7.7 | 8.5 |
| 体 積 (l) | 4.0 | 4.6 |

【0028】従来品1からも、本発明品1からも、通常放電時においては1.2Vの電圧が得られる。エネルギー密度は、本発明品1および従来品1の25℃における5時間率放電試験で得られた容量31.5Ahおよび27.4Ahから算出した。また、出力密度は-15℃、15.0A低温高率放電試験で得られた5秒目電圧11.2Vおよび10.2Vから算出した。表1から明らかなように、本発明品1は、同一活物質を用いる従来品1に比べて、質量、体積ともに約90%になり、かつエネルギー密度、出力密度のいずれもが向上して、Wh/kgで1.26倍、Wh/lで1.34倍、W/kgで1.16倍、W/lで1.20倍になっている。これは、単電池間の外部での電氣的接続が不要になることによる質量および容積の低減、電池内部での抵抗損失の大幅減少による電氣的特性向上の結果といえる。

【0029】実施例2

本発明のリチウムイオン電池への適用例を以下に示す。片面がアルミニウム、他の面が銅である厚さ20μmのクラッド板を電子伝導性薄板1、1'、1''とし、このアルミニウム側の面にLiMn₂O₄を主成分とする正極構成材料2を、銅側の面に炭素粉末を主成分とする負極構成材料3を、それぞれ形成させて作った電極エレメントを7枚積層した。ただし、最外側に位置させた電極エレメントの外側の面には、正極構成材料2または負極構成材料3を形成させなかった。電極エレメントを構成する電子伝導性薄板1、1'、1''の寸法は855mm * 120mmと

* パレータはガラスウールを主成分とするシートである。

本発明品1の電極エレメントの電子伝導性薄板1、1'、1''としては、タンタルで表面処理した厚さ0.1mmの鉛合金シートの両面に格子状鉛合金網を溶着したものを用いた。従来品1の単電池の見掛けの電極面積は、115mm * 105mm * (5+5-1)枚である。これを参考にして本発明品1では、電極エレメント1枚の片面に形成される活物質形成面の寸法を230mm(w) * 1050mm(l)とし、図2に示したスペーサ4および密封材料用空隙7のためのスペースを考慮して、電子伝導性薄板1、1'、1''の寸法は、250mm(w) * 1100mm(l)とした。従来品1の1個に用いられる活物質量は、正極活物質が約1.60kg、負極活物質が1.35kgであることから、本発明品1でも同一の活物質質量を使用した。このようにして、形成した本発明品1の特性と従来品1の特性の測定結果をまとめて表1に示す。

【0027】

【表1】

し、これに図2と同様、スペーサ4および密封材料用空隙7のためのスペースを残して、正極構成材料2および負極構成材料3を形成させた。形成寸法は835mm * 100mmで、正極構成材料2の厚さは0.08mm、負極構成材料の厚さは0.05mmにした。次に、この積層体の片面を絶縁薄板9でカバーしてから筒状に捲回した。このとき、巻き始めの部分に、正極端子11となるアルミニウム合金製の中空円筒を配置し、捲回後、電極エレメントの周縁部をエポキシ樹脂系の封止材料8で封止した。更に、筒状の積層体を中空筒状体（ケース）1-0に挿填したのち、上端部は正極端子11を外へ突出させた状態で、また下端部は全面をエポキシ樹脂系の密封材料12で密封した。このようにして得られたリチウムイオン二次電池（以下、本発明品2という）の質量は0.38kg、体積は0.15lであった。

【0030】比較のために、図7に示したものと同一構造の従来型リチウムイオン二次電池（以下、従来品2という）を作成した。この場合、極板としての電子伝導性薄板の材質は正極をアルミニウム、負極を銅とし、その厚さおよび正、負極構成材料の材質、使用量、形成層の厚さ、形成層の形成面積を同一にし、また、セパレータとしての多孔性薄板、電解液、中空筒状体（ケース）、密封材料も同じものを使用した。このようにして得られた従来品2の質量は0.44kg、体積は0.19lであった。

【0031】この発明品2と従来品2について特性を測

定し、電圧 (v)、エネルギー密度 (Wh/kg, Wh/l)、出力密度 (W/kg, W/l) を比較した。その結果を表 2 に示す。なお、エネルギー密度は、0.5C 放電時の終止電圧 0.32V までの時間と平均電圧および電池の質量、体積から算出した。また、出力密度は、周囲温度 25℃、D.O.*

* D 50%、1.0C 放電の条件で 30 秒間放電させ、そのときの平均電圧と電流および電池の質量と体積から算出した。

【0032】

【表 2】

| 項 目 | 本発明品 2 | 従来品 2 |
|-----------------|--------|-------|
| 電 圧 (V) | 22.8 | 3.8 |
| エネルギー密度 (Wh/kg) | 8.8 | 6.9 |
| エネルギー密度 (Wh/l) | 221 | 163 |
| 出力密度 (W/kg) | 732 | 550 |
| 出力密度 (W/l) | 1840 | 1240 |
| 質 量 (kg) | 0.38 | 0.44 |
| 体 積 (l) | 0.15 | 0.19 |

【0033】本発明品 2 は、従来品 2 に比べて、使用材料がほぼ同一でありながら、電圧が 6 倍であり、かつエネルギー密度、出力密度ともに大幅に向上した二次電池を得ることができた。従来なら単電池を多数、外部端子で接続しなければならない高電圧を必要とする用途にも、簡単に対応できる。本発明品 2 は、従来品 2 と同じ質量で正、負極構成材料を使っているから、電圧を 6 倍にすると電気量 Ah は 1/6 になるはずであるが、実際には内部抵抗の減少などにより、予定値の約 110% に向上した。また、本発明品 2 では電氣的接続のための単電池間接続部品が不要になることから、質量のみならず体積が大幅に減少し、その結果 Wh/kg が 1.27 倍、Wh/l が 1.36 倍、W/kg が 1.33 倍、W/l が 1.48 倍になった。特に電池体積の大幅低減と内部の電氣的抵抗低減の両効果が、Wh/kg および W/l の大幅な向上をもたらしている。

【0034】

【発明の効果】上述したように、本発明により、二次電池内の電氣的内部抵抗を低減することができ、その結果、従来電池に比べてエネルギー密度 (Wh/kg, Wh/l)、出力密度 (W/kg, W/l) を大幅に向上した二次電池を得ることができる。また、高電圧を必要とする用途においても容易に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態における電極エレメントを※

※示す断面図である。

【図 2】本発明の一実施形態における電極エレメントの積層体を示す断面図である。

【図 3】図 2 に示された積層体を筒状に捲回した状態を示す断面図である。

【図 4】図 3 に示された筒状の積層体を中空筒状体（ケース）に挿填して得られる本発明二次電池の一実施形態を示す斜視図である。

【図 5】図 4 に示された二次電池の中央縦断面図である。

【図 6】従来の自動車用鉛電池の構造を示し、(a) は単電池が 6 個直列で内蔵された電池の全体、(b) は単電池の極板群、をそれぞれ表す斜視図である。

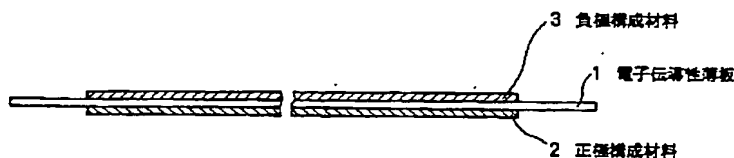
【図 7】従来のリチウムイオン電池の構造を示す斜視図である。

【図 8】従来の円筒形リチウムイオン電池の組電池を示す斜視図である。

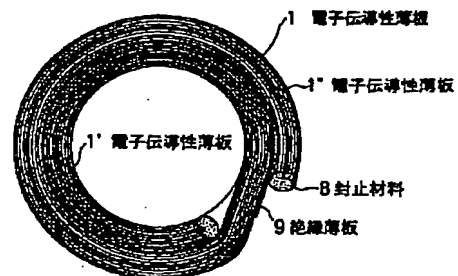
【符号の説明】

1, 1', 1'' は電子伝導性薄板、2 は正極構成材料、3 は負極構成材料、4 はスペーサ、5 は多孔性薄板、6 は電解液スペース、7 は密封材料用空隙、8 は封止材料、9 は絶縁薄板、10 は中空筒状体（ケース）、11 は正極端子、12 は密封材料

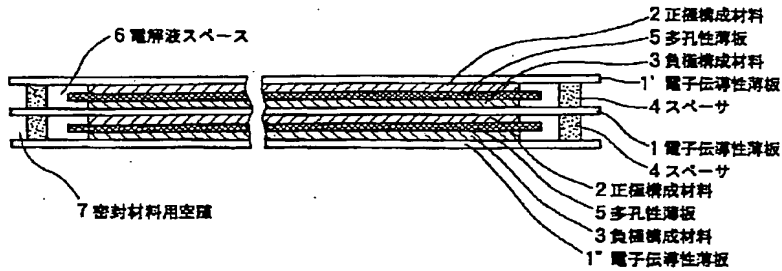
【図 1】



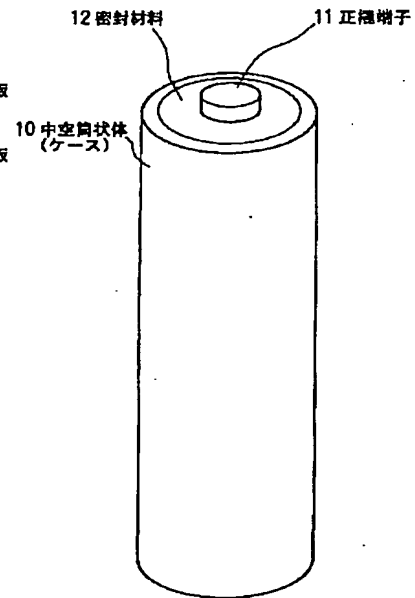
【図 3】



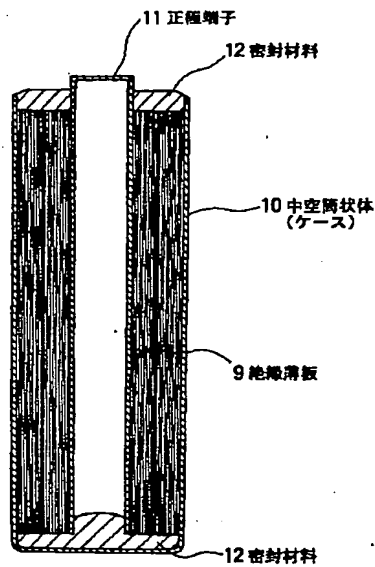
【図2】



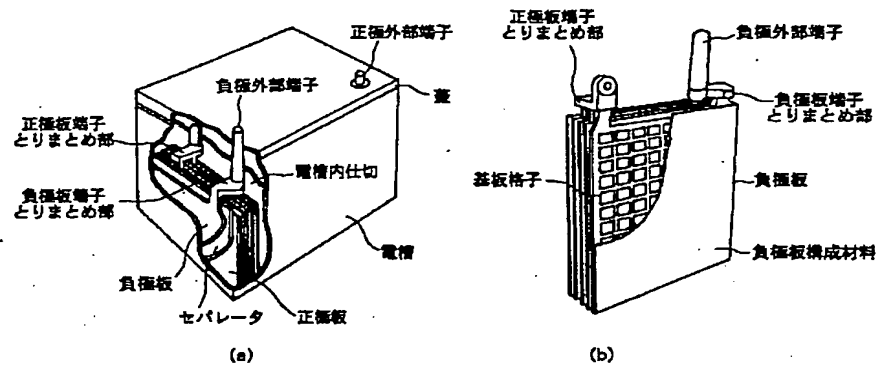
【図4】



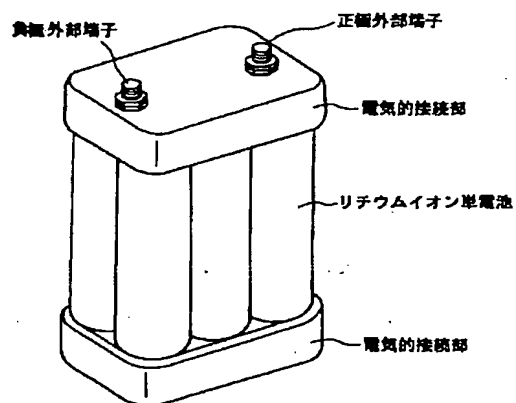
【図5】



【図6】



【図8】



【図7】

